

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03098049
PUBLICATION DATE : 23-04-91

APPLICATION DATE : 11-09-89
APPLICATION NUMBER : 01235291

APPLICANT : KONICA CORP;

INVENTOR : MASUKAWA TOYOAKI;

INT.CL. : G03C 7/34

TITLE : SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL

ABSTRACT : PURPOSE: To improve the image preservable property, such as light resistance, heat resistance and moisture resistance, of formed cyan dyestuffs by incorporating a phenolic cyan coupler having specific groups into at least one layer of silver halide emulsion layers.

CONSTITUTION: The phenolic cyan coupler having a -NHCO-A group in the 2nd position and a -NHCOR²-SO₂-R¹ group in the 5th position is incorporated into at least any one layer of the silver halide emulsion layers. A denotes an alkyl group or cycloalkyl group; R¹ denotes an alkyl group, cycloalkyl group, aryl group or heterocyclic group; R² denotes an alkylene group. The cyan image having good color developability and high density, is obtd. in this way and the fastness of the developed dyestuffs, i.e., the light resistance, heat resistance and moisture resistance, etc., and the preservable stability are improved in this way.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑯日本国特許庁(JP)

⑮特許出願公開

⑰公開特許公報(A) 平3-98049

⑯Int.Cl.³
G 03 C 7/34

識別記号 庁内整理番号
7915-2H

⑭公開 平成3年(1991)4月23日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全14頁)

⑮発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

⑯特 願 平1-235291

⑯出 願 平1(1989)9月11日

⑮発明者 中山 慶卓 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑮発明者 増川 豊明 東京都日野市さくら町1番地 コニカ株式会社内

⑯出願人 コニカ株式会社 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

⑯代理人 弁理士 高月亨

明細書

1 発明の名称

ハロゲン化銀写真感光材料

2 特許請求の範囲

1. 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層に、2位に-NHCO-A基を有し、5位に-NHCOR²-SO₂-R¹基を有するフェノール系シアノカブラーを含有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

但し、Aはアルキル基、またはシクロアルキル基を、R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を、R²はアルキレン基を表す。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はハロゲン化銀写真感光材料に関し、特に、2, 5-ジアシルアミノフェノール型シアノカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光

材料に関する。

(先行技術とその問題点)

従来より、例えば減色法カラー写真に使用されるシアノカブラーとしては、フェノール性あるいはナフトール性水酸基を有する化合物が知られている。

カブラーに要求される基本的性質としては、単に色素を形成するだけでなく、分散安定性、発色性、形成される色素の光、熱、湿気等に対する保存性、分光吸収特性等が良好であることが要求されているが、とりわけ、シアノカブラーにおいては、発色性、ならびに耐熱性、耐湿性及び耐光性といった画像保存性の改良が必要とされている。

従来知られているシアノカブラーとしては、次のような化合物が挙げられる。即ち、米国特許第2,801,171号明細書には、6-[α-(2, 4-ジ-tert-アミルフェノキシ)-ブタンアミド]-2, 4-ジクロロ-3-メチルフェノールカブラーが報告されている。このカブラーは発色性、耐光性は良好であるが、耐熱性が劣っている。特

特開平3-98049(2)

開昭50-112038号公報には、フェノールの2位及び5位がアシルアミノ基で置換され、かつ、2位のアシルアミノ基が、フッ素原子で置換されたアルキル基で置換されているシアンカブラーが報告されている。このカブラーは、耐熱性が良好であり、酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理した場合の濃度低下が少ないなどの特長を有しているが、耐光性に劣り、発色性もやや劣る。更には、特開昭53-109630号公報に記載されたシアンカブラーは、フェノール性シアンカブラーの2位及び5位がアシルアミノ基で置換され、かつ5位のアシルアミノ基の末端がスルホンアミド基またはスルファモイル基で置換されたフェノール性シアンカブラーであり、前述のアルキル置換アシルアミノ基を有するフェノール性シアンカブラーの特長を更に高めたものであるが、発色性、耐光性の点で未だ不十分なものであった。

米国特許第4,304,844号明細書には2位または5位の末端がアルキルスルホニル基で置換された2.5-ジアシルアミノフェノール型シアンカブ

ラーが、また、特開昭59-111645号には、2位にアリールカルボニルアミノ基を、5位に分岐アルキル部分を含むアルキルスルホニルアルカンアミド基を有するシアンカブラーが記載されているが、これらの具体的化合物として記載されたシアンカブラーは、発色性、耐光性が不十分であった。

(発明の目的)

本発明の第1の目的は、発色性に優れたシアンカブラーを含有し、従って形成されるシアン色素画像濃度が高く、形成されるシアン色素画像の耐光性、耐熱性及び耐温性等の画像保存性がバランス良く改良されたシアンカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

本発明の第2の目的は、発色現像処理後の漂白過程で、酸化力の弱い漂白液あるいは疲労した漂白液で処理したときにも発色色素の濃度低下の少ないシアンカブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者等は、支持体上に少なくとも1層のハ

ロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀写真感光材料において、前記ハロゲン化銀乳剤層の少なくともいずれか1層に、2位に-NHCO-A基を有し、5位に-NHCO-R²-SO₂-R¹基を有するフェノール系シアンカブラー（以下適宜、「本発明のカブラー」または「本発明のシアンカブラー」などと略称することもある）を含有させることにより、上記目的が達成されることを見出した。

式中、Aはアルキル基またはシクロアルキル基を、R¹はアルキル基、シクロアルキル基、アリール基または複素環基を、R²はアルキレン基を表す。

R¹で表されるアルキル基としては、例えばメチル、プロピル、1-アミル、オクチル、ドデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、1-メチル-1-エタデシル等の直鎖または分岐の各基が挙げられ、好ましくは炭素数1~24のものである。

R²で表されるシクロアルキル基としては、例えばシクロペンチル、シクロヘキシル等が挙げられる。

R¹で表されるアルキル基、シクロアルキル基は、

置換基を有するものを含み、置換基としては例えばヒドロキシル基、カルボキシル基、シアノ基、アリール基（例えばトリル基等）、アルコキシカルボニル基（例えばヘキサデシルオキシカルボニル基等）、アリールオキシカルボニル基（例えばトリルオキシカルボニル基、ナフチルオキシカルボニル基）、アルキルスルホンアミド基（例えばメタンスルホンアミド基等）、アシルアミノ基（例えばアセトアミド基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ基、ベンジルオキシ基等）、アリールオキシ基（例えばフェノキシ基等）、スルホニル基（メタンスルホニル基等）等が挙げられる。

R¹で表されるアリール基は、例えばフェニル基、ナフチル基等であり、好ましくはフェニル基である。R¹で表されるアリール基は、置換基を有するものを含み、置換基としては、例えばハロゲン原子（例えば塩素、臭素等）、ヒドロキシル、ニトロ、シアノ、カルボキシル、アルキル基（例えば、メチル、エチル、1-ブチル、1-アミル、ドデシル、オクタデシル等の直鎖または分岐のアルキ

特開平3-98049(3)

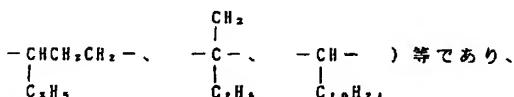
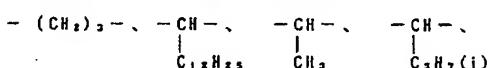
ル基)、アルコキシ基(例えばメトキシ、ブトキシ、ドデシルオキシ等の各基)、アルキルカルボニルアミノ基(例えばウンデシルカルボニルアミノ基等)、アリールカルボニルアミノ基(例えばベンゾイルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えばドデシルスルホンアミド基等)、アリールスルホンアミド基(例えばベンゼンスルホンアミド基等)、アルキルアミノスルホンアミド基(例えばジメチルアミノスルホンアミド基等)、アリールアミノスルホンアミド基(例えばアニソスルホンアミド基等)、アルキルカルバモイル基(例えばヘキサデシルカルバモイル基等)、アリールカルバモイル基(例えばフェニルカルバモイル基等)、スルホニル基(例えばメチルスルホニル基等)、アルコキシカルボニル基(例えばドデシルオキシカルボニル基等)、アリールオキシカルボニル基(例えばフェノキシカルボニル基等)等が挙げられる。

R^1 で表される複素環基は、好ましくは、5員または6員の複素環基であり、例えば、5員環基と

してはチエニル基、ビロリル基、フリル基、チアゾリル基、イミグゾリル基、ピラゾリル基、スクシンイミド基、トリアゾリル基、テトラゾリル基等、6員環基としてはピリジル基、ピリミジニル基、トリアジニル基、チアジアジニル基、ジチアジニル基等が挙げられる。これらの複素環基は更に他の環(例えばベンゼン環)と縮合環を形成したものを含み、このような基としては例えば、ブリニル基、インダゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンゾイミダゾリル基、キノリル基、ベンゾチアゾリル基、インドリル基、フタルイミド基等を挙げることができる。

これらの複素環基は置換基を有するものを含み、置換基としては R^1 がアルキル基またはアリール基であるときの置換基等と同じ置換基を挙げができる。

R^2 で表されるアルキレン基は好ましくは炭素数1~24のアルキレン基(例えば $-CH_2-$ 、



置換基を有するものを含む。

この置換基としては、具体的にはハロゲン原子、シクロアルキル、アリール、複素環、スルホニル、スルフィニル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、ヒドロキシル、アルコキシ、アリールオキシ、カルボキシル、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ニトロ、アルキルカルボニル、アリールカルボニル、アシルアミノ、アミノ、スルホンアミド、イミド、スルホ、ウレイド、スルファモイルアミノ、アルキルチオ、アリールチオ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ等の各基が挙げられる。

これらの R^1 、 R^2 の組合せで好ましいものは、 R^1 と R^2 の炭素数の和が8~30の場合であり、更に好ましくは、 R^1 が炭素数12~18のアルキル基であり、 R^2 が炭素数2~10の分歧アルキレン基で

ある場合であり、特に R^2 が $-CHR-$ (Rは炭素数1~9のアルキル基)の場合である。

Aで表されるアルキル基としては例えば、メチル、プロピル、ブチル、 α -ブチル、 β -アミルオクチル、ドデシル、1-メチル- α -ブタデシル等の直鎖または分岐の各基が挙げられ、好ましくは炭素数1~24のものである。

またAで表されるアルキル基としては置換基を有するアルキル基が好ましく、例えばフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子を有するアルキル基(例えばトリクロロメチル基、ジクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンクトフルオロエチル基、バーフルオロブロピル基、1,1,2,2,3,3,4-ヘプタフルオロブチル基等)、ヒドロキシ基、シアノ基、ニトロ基、カルボキシル基、カルバモイル基、アリールスルホニル基、アルキルスルホニル基、ヘテロ環スルホニル基、シクロアルキルスルホンアミド基、アルコキシ基(例えばメトキシ、ドデシルオキシ等の炭素数1~24のもの)等を有するアルキル基、アリールオキシ基を

特開平3-98049(4)

有するアルキル基（例えば、2, 4-ジ-レーアミルフェノキシメチル基、3-ベンタデシルフェノキシプロピル基等）、 $R^1-SO_2-R^2-$ (R^1, R^2 は前述のものと同義) 等が挙げられる。

これらアルキル基の中でも特に好ましいのは、ハロゲン置換アルキル基（例えばベンタフルオロエチル、バーフルオロプロピル等）である。

Aで表されるシクロアルキル基としては、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等が挙げられ、それぞれ、置換基を有するものを含む。

以下余白

本発明のカブラーの中でも、好ましいのは、下記一般式(Ⅱ)で示されるものである。

一般式(Ⅱ)



式中、 R^1, R^2, A は前述のものと同義であり、同じものが例示できる。

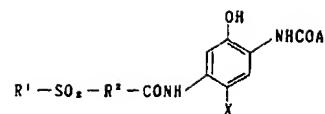
Xは水素原子または芳香族第1級アミン発色現像主葉酸とのカップリング反応により離脱し得る基を表す。Xの具体例としては水素原子、ハロゲン原子、（例えばフッ素、塩素、臭素原子等）、アミノ基（例えばアミノ、アシリアミノ、ジアシリアミノ、アルキルアミノ、アリールアミノ基等）、アゾ基、アリールオキシ基（例えばp-メトキシフェノキシ、p-ブタノスルホニアミドフェノキシ、p-カルボキシフェノキシ基等）、アルコキシ基（例えばメトキシ、2-メトキシエトキシ基等）、アリールチオ基（例えばフェニルチオ、p-

-カルボキシフェニルチオ基等）、アルキルチオ基（例えばメチルチオ、2'-ヒドロキシエチルチオ基等）、複素環チオ基（例えば1-エチルテトラゾール-5-チオイル、2-ビリジルチオ基等）、複素環基（例えば1-ビラゾリル、1-イミダゾリル、2, 5-ビラゾリンジオン-1-イル基等）、カルボキシル基、スルホ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アラルキルオキシカルボニル基等が挙げられる。

次に、本発明のシアソカブラーの好ましい具体例を以下に示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

カブラーの具体例は、一般式(Ⅱ)における R^1 、 R^2 、A、Xを特定することによって示した。

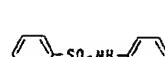
以下余白



カブラーNo.	<u>R^1</u>	<u>R^2</u>	<u>A</u>	<u>X</u>
1	$C_{14}H_{23}-$	$-CH-$ \backslash C_2H_5	$-C_2F_5$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-OC_6H_{17}$
2	$C_{14}H_{23}-$	$-CH-$ \backslash $C_3H_7(i)$	$-C_2F_5$	$-Cl$
3	$C_{14}H_{23}-$	$-CH-$ \backslash C_4H_9	$-C(CH_3)_3$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-OCH_3$
4	CH_3-	$-CH-$ \backslash $C_{14}H_{23}$		$-Cl$

カブラーNo.	<u>R^1</u>	<u>R^2</u>	<u>A</u>	<u>X</u>
5	$C_{14}H_{23}CH-$ \backslash $COOCH_3$	$-CH-$ \backslash CH_3	$-C_2H_{11}(t)$ \backslash $CHO-\text{C}_6\text{H}_4-C_2H_{11}(t)$ \backslash $C_3H_7(i)$	$-OCH_2COOCH_3$
6	$H_{23}C_{14}SO_2NH-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-CH-$ \backslash C_2H_5	$-CHSO_2C_{14}H_{23}$ \backslash C_4H_9	$-SCH_2CH_2COOH$
7	$NHSO_2C_{14}H_{23}$ \backslash C_6H_4	$-CH-$ \backslash $C_3H_7(i)$	$-C_2H_{17}$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-C_6H_{17}(t)$
8	C_6H_5	$-CH-$ \backslash $C_{14}H_{23}$	$-CHSO_2CHC_{14}H_{23}$ \backslash $COOCH_3$	$-H$
9	$H_{23}C_{14}CH-$ \backslash CH_3	$-CH-$ \backslash C_2H_5	$-C(CH_3)_3$	$-O-\text{C}_6\text{H}_4-SO_2-\text{C}_6\text{H}_4-OH$

特開平3-98049(6)

<u>カブラーNo.</u>	<u>R'</u>	<u>R''</u>	<u>A</u>	<u>X</u>
10		$-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CHO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{(t)}$ C_6H_5	
11		$-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$	$-\text{CH}_3$ $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$	
12	$\text{H}_3\text{C}_14\text{SO}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NHCOCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$
13	$\text{H}_3\text{C}_14\text{SO}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$	$-\text{CH}_3$ $-\text{CH}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	$-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{CH}_3$

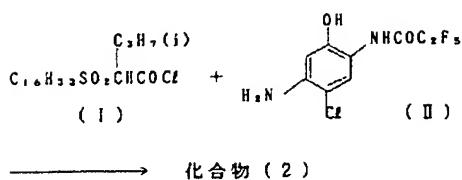
<u>カブラー-Na</u>	<u>R'</u>	<u>R''</u>	<u>A</u>	<u>X</u>
14		$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	$-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$
15	$\text{H}_{2,3}\text{C}_{1,2}\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$	$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4\text{(i)}$	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}$
16		$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{CH}_2$	$-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$
17		$-\text{CH}-\text{COOC}_{1,2}\text{H}_{1,3}$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$	$-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4\text{-}$
18	$\text{C}_{1,4}\text{H}_{2,9}-$	$-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{1,2}\text{H}_{1,3}$	$-\text{Cl}$

特開平3-98049(7)

次に本発明のシアンカプラーの具体的合成例を示す。

(合成例)

化合物例(2)の合成



3.05 g の化合物 (II) を酢酸エチル 100 ml に溶解し、N,N-ジメチルアニリン 1.5 g を加え、更に 4.50 g の化合物 (I) を加えて、室温で 2 時間反応した。反応液を水洗後、硫酸マグネシウムで脱水し、減圧下で溶媒を留去した。シリカゲルカラムで精製し（展開溶媒は酢酸エチル：ヘキサン = 1 : 1）、4.35 g の例示カプラー (2) を得た。

構造は Mass 及び NMR スペクトルにより同定した。

て乳化分散した後、目的とする親水性コロイド層中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ、ポジおよびリバーサルフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接鑑賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に發揮される。

このカラー印画紙を初めとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、一般的構成として、淡色法色再現を行うために写真用カラーカプラーとして、マゼンタ、カプラー、及び少なくとも本発明のカプラーを含むシアンカプラー、およびイエローカプラーをそれぞれ含有する、緑感性、赤感性および青感性の乳剤層を有し、更に非感光性層が支持体上に適宜の層数および層順で積層した構造を有しているが、該層数および層順は重点性能、使用目的よって適宜変更してもよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤には、ハロゲン化銀として臭

中間体 (I) は、特開昭63-161451に記載の方法に準じて合成し、中間体 (II) は特開昭59-111645号公報の記載に準じた方法で合成した。

本発明のカプラーは通常ハロゲン化銀 1 モル当たり $2 \times 10^{-3} \sim 8 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルの範囲で用いることができる。

本発明のカプラーは 2 種以上を組み合わせて用いることができ、また他の種類のシアンカプラーと併用することもできる。

本発明のカプラーは、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴乳化分散法等、種々の方法を用いてハロゲン化銀乳剤へ添加することができる。例えば水中油滴乳化分散法を用いる場合は、カプラー等の疎水性添加物を、通常、トリクロレジルホスフェート、ジブチルフタレート等の沸点約 150 ℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ酢酸エチル、プロピオン酸ブチル等の低沸点及び／または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、ゼラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用い

化銀、沃臭化銀、沃塩化銀、塩臭化銀および塩化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることができる。

ハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感されてよい。また、写真業界において増感色素として知られている色素を用いて所望の波長域に光学増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カブリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマー・ラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリン・スカベンジャー、媒染剤、現像促進剤、現像遮延剤、蛍光増白剤、マット剤、滑剤、帯電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明においては、当業界で用いられる任意の処理を行うことができ、例えば発色現像処理、漂白、定着あるいは漂白定着、安定、水洗、停止等の処理を行うことができる。

〔実施例〕

以下に本発明の具体的実施例を述べるが、本発

特開平3-98049(8)

明の実施の態様はこれらに限定されない。

実施例-1

(ハロゲン化銀乳剤の調製)

中性法、同時混合法により、表-1に示す3種類のハロゲン化銀乳剤を調製した。

以下余白

表-1

乳剤 No	AgCl %	AgBr %	平均 粒径 μ m	化学増感剤	分光増感色素
E m - 1	99.5	0.5	0.67	チオ硫酸	SD-1*
E m - 2	99.5	0.5	0.46	ナトリウム*	SD-2*
E m - 3	99.5	0.5	0.43	塩化金酸*	SD-3*
E m - 4	10	90	0.67		SD-1*
E m - 5	30	70	0.46	チオ硫酸	SD-2*
E m - 6	30	70	0.43	ナトリウム*	SD-3*

*1 ハロゲン化銀1モル当たり2mg添加

*2 ハロゲン化銀1モル当たり 5×10^{-5} モル添加

*3 ハロゲン化銀1モル当たり0.9ミリモル添加

*4 ハロゲン化銀1モル当たり0.7ミリモル添加

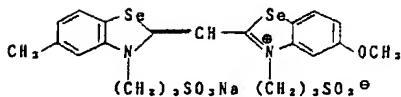
*5 ハロゲン化銀1モル当たり0.2ミリモル添加

特開平3-98049(9)

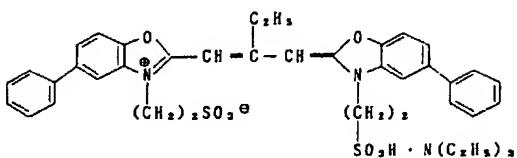
それぞれのハロゲン化銀乳剤は化学増感終了後に乳剤安定剤として、下記に示すSTB-1をハロゲン化銀1モル当たり、 5×10^{-3} モル添加した。

以下余白

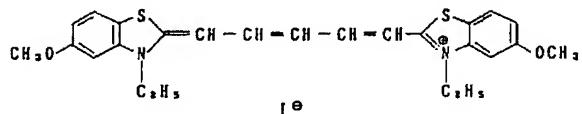
(SD-1)



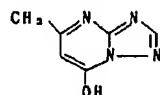
(SD-2)



(SD-3)



(STB-1)



(ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料の作製)

次いで以下の層1～7を、両面をポリエチレンで被覆した紙支持体上に順次塗設（同時塗布）し、ハロゲン化銀カラー写真感光材料1～10を作製した。（なお、以下の実施例において、添加量は感光材料1g当たりの量で示す。）

層1…ゼラチン（1.2g）と、0.29g（銀換算、以下同じ）の青感光性ハロゲン化銀乳剤（Em-1）と、0.75gの下記のイエローカプラー（Y-1）、0.3gの光安定剤ST-1及び0.015gの2,5-ジオクチルハイドロキノン（HQ-1）を溶解した0.3gのジノニルフタレート（DNP）とを含有している層。

層2…ゼラチン（0.9g）と、0.04gのHQ-1を溶解した0.2gのジオクチルフタレート（DOP）とを含有している層。

層3…ゼラチン（1.4g）と、0.2gの緑感光性ハロゲン化銀乳剤（Em-2）と、0.5gのマゼンタカプラー（M-1）、0.25gの光安定剤（ST-2）及び0.01gのHQ-1を溶解した

0.3gのDOPと、6mgの下記フィルター染料（AI-1）とを含有している層。

層4…ゼラチン（1.2g）と、0.6gの下記紫外線吸収剤（UV-1）及び0.05gのHQ-1を溶解した0.3gのDNPとを含有している層。

層5…ゼラチン（1.4g）と、0.20g赤感光性ハロゲン化銀乳剤（Em-3）と、0.9ミリモルの表-2に示すシアンカプラー、0.01gのHQ-1を溶解した0.3gのDOPとを含有している層。

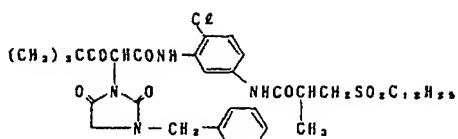
層6…ゼラチン（1.1g）と、0.2gのUV-1を溶解した0.2gのDOPと、5mgの下記フィルター染料（AI-2）とを含有している層。

層7…ゼラチン（1.0g）と、0.05gの2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシトリアジンナトリウムとを含有している層。

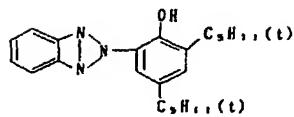
以下余白

特開平3-98049 (10)

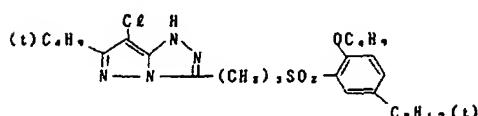
(Y - 1)



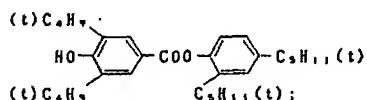
(UV - 1)



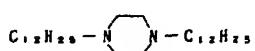
(M - 1)



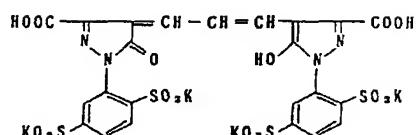
(ST - 1)



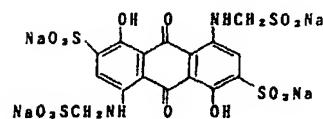
(ST - 2)



(AI - 1)



(AI - 2)



得られた試料を感光計（コニカ株式会社製KS
- 7型）を使用して赤色光によりウェッジ露光し、
以下の処理工程に従って発色現像処理した後、光
学濃度計（コニカ株式会社製PDA-65型）を用
いて赤感光性乳剤層のカブリ（F）及び最高濃度
(D_{max})を測定した。

試料を更にキセノンフェードメーター中で280
時間光照射することにより、耐光劣化試験を行い、
またウェッジ露光、発色現像済の同様の試料を暗
所77°C（耐熱性試験）、及び暗所60°C、80
%RH（相対湿度）（耐温性試験）の各条件下に
3週間保存する強制劣化試験を行い、初濃度（赤
濃度）1.0の点での残存濃度により色素の堅牢性
をテストした。これらの結果を合わせて示す。結
果は順に、表-2の「光堅牢性」「耐熱性」「耐
温性」の欄に示す。

（処理工程）

	温 度	時 間
発色現像	34.7±0.3°C	45秒
漂白定着	34.7±0.5°C	45秒
安定化	30~34°C	90秒
乾 燥	60~80°C	60秒

（発色現像液）

純水	800ml
トリエタノールアミン	8g
N,N-ジエチルヒドロキシルアミン	5g
塩化カリウム	2g
N-エチル-N-β-メタンスルホンアミド	
エチル-3-メチル-4-アミノアニリン	
硫酸塩	5g
テトラポリ塩酸ナトリウム	2g
炭酸カリウム	30g
亜硫酸カリウム	0.2g
蛍光増白剤(4,4'-ジアミノスチル ベンジスルホン酸誘導体)	1g
純水を加えて全量を1lとし、pH10.2に調整	

特開平 3-98049 (11)

する。

〈漂白定着液〉

エチレンジアミン四酢酸第2鉄

アンモニウム2水塩	60 g
エチレンジアミン四酢酸	3 g
チオ硫酸アンモニウム(70%溶液)	100 ml
亜硫酸アンモニウム(40%溶液)	27.5 ml
水を加えて全量を1 lとし、炭酸カリウムまたは氷酢酸でpH 5.7に調整する。	

〈安定化液〉

5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン -3-オン	1 g
1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-	
ジホスホン酸	2 g

水を加えて1 lとし、硫酸または水酸化カリウムにてpHを7.0に調整する。

表 一 2

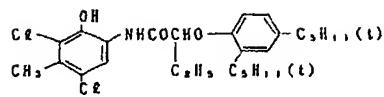
試料No. (本発明・ 比較の別)	カブラー*	F	D _{max}	光堅牢性(%)	耐熱性(%)		耐湿性(%) 60℃ 80%RH
					77℃	80℃	
1(比較)	(A)	0.03	2.42	91	55	67	
2(比較)	(B)	0.03	2.38	50	87	86	
3(比較)	(C)	0.02	2.25	64	86	88	
4(比較)	(D)	0.03	2.30	63	88	87	
5(比較)	(E)	0.03	2.46	68	88	88	
6(本発明)	1	0.02	2.56	93	92	95	
7(本発明)	2	0.02	2.40	94	93	96	
8(本発明)	3	0.03	2.45	90	88	90	
9(本発明)	6	0.02	2.50	90	90	93	
10(本発明)	17	0.03	2.48	87	89	91	

* 本発明のカブラーは前掲の例示Noで表示。

特開平 3-98049 (12)

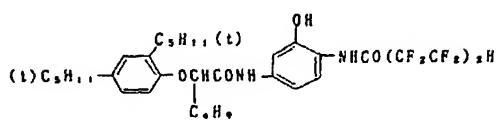
比較カブラー (A)

(米国特許第 2,801,171号に記載)



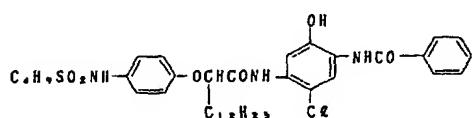
比較カブラー (B)

(特開昭 50-112038号に記載)



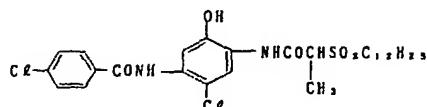
比較カブラー (C)

(特開昭 53-109630号に記載)



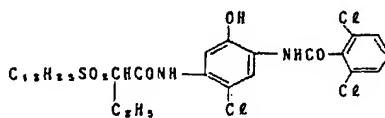
比較カブラー (D)

(米国特許第 4,304,844号に記載)



比較カブラー (E)

(特開昭 59-111645号に記載)



以下余白

表-2の結果からも明らかなように、本発明外のシアノカブラーを用いた試料1～5に対して、シアノカブラーを本発明のカブラーに代えた試料6～10は、赤感性層で高い最高濃度が得られ、発色性に優れていることがわかる。

また、ウェッジ露光・発色現像済の上記試料の画像保存性については、本発明の試料が光、熱、湿分に対して、いずれも良好であることがわかる。特に、処理直後の濃度については優れている比較試料1と対比しても、この比較試料は保存性において著しく劣り、本発明の試料が総合的に優れることがわかる。

なお例示カブラー8、10についても同様に実施したところ、本発明の効果が認められた。

実施例-2

実施例-1で作製したハロゲン化銀カラー写真感光材料の層1の青感光性ハロゲン化銀乳剤を表-1のE m-4に、層3の緑感光性ハロゲン化銀乳剤を表-1のE m-5に、層5の赤感光性ハロゲン化銀乳剤を表-1のE m-6にそれぞれ代え

た以外はすべて実施例-1と同様にして、ハロゲン化銀カラー写真感光材料試料11～20を作製した。

得られた試料を感光計KS-7型（コニカ株式会社製）を使用してウェッジ露光後、以下の発色現像処理工程にしたがって処理した後、実施例-1と同様な測定を行った。

結果を表-3に示す。

〈処理工程〉

発色現像	3分30秒	温度33°C
漂白定着	1分30秒	温度33°C
水洗	3分	温度33°C

〈発色現像液処方〉

N-エチル-N-β-メタンスルホンアミドエチル-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	4.9 g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.0 g
炭酸カリウム	25.0 g
臭化カリウム	0.6 g
無水亜硫酸ナトリウム	2.0 g
ベンジルアルコール	13 ml

特開平 3-98049 (13)

ポリエチレングリコール

(平均重合度 400) 3.0 ml

水を加えて 1 ℥ とし、水酸化ナトリウムで pH
10.0 に調整する。

(漂白定着液処方)

エチレンジアミン四酢酸鉄

ナトリウム塩 6.0 g

チオ硫酸アンモニウム 100 g

重亜硫酸ナトリウム 10 g

メタ重亜硫酸ナトリウム 3 g

水を加えて 1 ℥ とし、アンモニア水で pH 7.0
に調整する。

以下余白

表 - 3

試料No (本発明・ 比較の別)	カブラー*	F	D _{max}	光堅牢性 (%)	耐熱性 (%)	
					77°C	60°C 80%RH
11(比較)	[A]	0.03	2.58	9.2	5.6	6.6
12(比較)	[B]	0.03	2.48	5.3	8.7	8.6
13(比較)	[C]	0.02	2.36	6.5	8.7	8.7
14(比較)	[D]	0.03	2.33	6.3	8.8	8.7
15(比較)	[E]	0.03	2.49	6.7	8.7	8.8
16(本発明)	1	0.02	2.63	9.4	9.2	9.4
17(本発明)	2	0.02	2.58	9.4	9.3	9.6
18(本発明)	3	0.03	2.53	9.1	9.0	9.1
19(本発明)	6	0.03	2.60	9.0	9.2	9.3
20(本発明)	17	0.03	2.58	8.9	9.1	9.0

* 本発明のカブラーは前掲の例示Noで表示。

特開平3-98049 (14)

手 紙 補 正 書 (自発)

平成2年 1月5日

特許庁長官 吉田文毅

1. 事件の表示 平成1年特許願第235291号

2. 発明の名称 ハロゲン化銀写真感光材料

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127)コニカ株式会社

4. 代理人

住所 〒102 東京都千代田区二番町11番9号
ダイアパレス二番町506号

氏名 (8397) 弁理士 高月亨
電話 03(221)1922
FAX 03(221)1924

5. 補正の対象 明細書中、「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容 別紙のとおり

特許庁
2.3.3

(1) 明細書中、第12頁2行目及び3行目、第13頁13行目の「一般式〔Ⅱ〕」を「一般式〔Ⅰ〕」と補正する。

(2) 同、第18頁3行目～同頁下から11行目を下記のとおりに補正する。

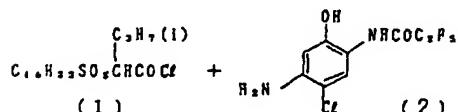
(5) 同、第19頁第1行目の「中間体〔Ⅰ〕」を「中間体〔上〕」と補正する。

(6) 同、第19頁第2行目の「中間体〔Ⅱ〕」を「中間体〔下〕」と補正する。

以 上

(合成例)

例示カプラーNo.2の合成



—————> 例示カプラー No.2

(3) 同、第18頁下から10行目の「化合物〔Ⅱ〕」を「化合物〔下〕」と補正する。

(4) 同、第18頁下から8行目の「化合物〔Ⅰ〕」を「化合物〔上〕」と補正する。